

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 561 248

21 N° d'enregistrement national :

85 03759

51 Int Cl<sup>4</sup> : C 08 L 51/04, 25/14; C 08 F 279/06, 220/14,  
212/08 // (C 08 F 279/06, 212:36, 220:00).

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 14 mars 1985.

30 Priorité : JP, 15 mars 1984, n° 48061/1984.

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

71 Demandeur(s) : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI  
KAISHA — JP.

72 Inventeur(s) : Haruhiko Yusa, Masanori Oota et Kazuo  
Takahashi.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,  
Schrumpf, Warcoin et Ahner.

54 Composition de résine thermoplastique.

57 Composition de résine thermoplastique; une composition  
de résine thermoplastique résistant au choc ayant d'excellentes  
propriétés de transparence et d'aspect comprend A un copoly-  
mère greffé de butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle-  
acrylate d'alkyle obtenu par postpolymérisation de styrène, de  
méthacrylate de méthyle et d'un acrylate d'alkyle en un latex  
comprenant un caoutchouc d'homopolymère de butadiène ou un  
caoutchouc de copolymère de butadiène-styrène constitué  
principalement de butadiène et ayant un diamètre moyen des  
particules de 0,1 à 0,5  $\mu$  et B un copolymère de méthacrylate  
de méthyle-styrène; cette composition fait l'objet de limitations  
quantitatives.

FR 2 561 248 - A1

La présente invention concerne une composition de résine thermoplastique résistant au choc. Plus particulièrement elle concerne une composition de résine thermoplastique résistant au choc ayant d'excellentes propriétés de transformation, de transparence et d'aspect. Cette composition de résine est préparée par mélange d'un copolymère greffé de butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle-acrylate d'alkyle (appelé ci-après résine MBAS) avec un copolymère de méthacrylate de méthyle-styrène (appelé ci-après résine MS), la résine MBAS étant préparée par post-polymérisation de styrène, d'un méthacrylate, d'un ester alkylique de l'acide acrylique ayant 2 à 8 atomes de carbone dans le radical alkyle et, au besoin, d'un monomère réticulable copolymérisable avec ces monomères, avec un latex de polybutadiène ou d'un copolymère de butadiène-styrène comprenant principalement du butadiène.

On connaît à ce jour une composition de résine thermoplastique ayant une transparence satisfaisante et une excellente résistance au choc qui est constituée de la résine MS mélangée avec un copolymère MBS ou un copolymère ABSM (copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle) qui est obtenue par polymérisation avec greffage d'un monomère choisi dans le groupe constitué par le styrène, le méthacrylate de méthyle et l'acrylonitrile avec un copolymère de butadiène-styrène (par exemple comme décrit dans le brevet japonais examiné publié n° 52-32772). En fait de telles compositions de résine thermoplastique sont transparentes et ont une grande résistance au choc. Cependant les propriétés d'aspect de ces compositions de résine ne sont pas toujours satisfaisantes. Une résine de méthacrylate de méthyle ou une résine de méthacrylate de méthyle-styrène est essentiellement caractérisée par une grande transparence et par la surface dépourvue de défauts et très brillante d'un article façonné qui en dérive. En raison de ces caractéristiques, ces résines sont utilisées

de façon avantageuse dans diverses applications. Cependant pour supprimer le défaut, c'est-à-dire la faible résistance au choc, de ces résines, on leur mélange la résine MBS ou la résine ABSM. Ce mélange est efficace de façon certaine pour améliorer remarquablement la résistance au choc sans altérer la transparence. La composition de résine obtenue peut cependant présenter des défauts constitués de matières non fondues que l'on appelle oeils-de-poisson. En particulier un article extrudé fait d'une telle composition a tendance à présenter des inégalités de surface qui nuisent à son aspect. Donc l'emploi d'une telle composition de résine peut être extrêmement limité.

A la suite de recherches poussées portant sur ces défauts, la demanderesse a découvert que lorsqu'une résine MBAS classique, comprenant un latex de caoutchouc de butadiène ou de butadiène-styrène avec lequel du styrène, du méthacrylate de méthyle ou de l'acrylonitrile est polymérisé avec greffage, est modifiée par remplacement d'une partie du méthacrylate de méthyle par un ester alkylique de l'acide acrylique, la résine MBAS modifiée obtenue est capable de conférer des propriétés élevées de transparence et de résistance au choc à la résine MS et simultanément de lui conférer des propriétés d'aspect satisfaisantes. L'invention découle de cette découverte.

L'invention concerne une composition de résine thermoplastique résistant au choc ayant d'excellentes propriétés de transparence et d'aspect qui comprend (A) 1 à 50 parties d'un copolymère greffé de butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle-acrylate d'alkyle obtenu par post-polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'un acrylate d'alkyle et, au besoin, d'un monomère réticulant copolymérisable avec ces monomères en un latex comprenant 40 à 80 parties d'un caoutchouc de polymère de butadiène ou d'un caoutchouc de copolymère de butadiène-styrène

comprenant principalement du butadiène et ayant une  
taille moyenne des particules de 0,1 à 0,5  $\mu$ m, la quan-  
tité de styrène, de méthacrylate de méthyle et d'acry-  
late d'alkyle monomères étant telle que l'on obtienne  
5 100 parties en relation complémentaire avec le caout-  
chouc contenu dans le latex, les proportions mutuelles  
de ces monomères étant de 20 à 65 % de styrène, 20 à 70 %  
de méthacrylate de méthyle et 1 à 35 % d'acrylate d'alkyle,  
et (B) 50 à 99 parties d'un copolymère de méthacrylate de  
10 méthyle-styrène ayant une composition de 40 à 80 % de  
méthacrylate de méthyle et 20 à 60 % de styrène, la quan-  
tité totale de la composition étant de 100 parties. Dans  
la présente description les quantités exprimées en "pour-  
centages" et en "parties" sont en poids.

15 Dans le cas où les composants de greffage qui sont  
polymérisés avec greffage en polymère caoutchouteux sont  
uniquement le styrène et le méthacrylate de méthyle, il  
est parfois difficile d'obtenir d'excellentes propriétés  
d'aspect. Selon l'invention, par mélange d'un copolymère  
20 greffé obtenu par emploi d'un composant de greffage com-  
prenant 1 à 35 % d'un acrylate d'alkyle, en plus du sty-  
rène et du méthacrylate de méthyle, avec la résine MS,  
on peut obtenir une excellente composition de résine  
thermoplastique ayant une combinaison bien équilibrée des  
25 propriétés de résistance au choc, de transparence et d'as-  
pect, qu'il était impossible d'obtenir à ce jour et qui  
présente des propriétés d'aspect remarquablement amélio-  
rées même après avoir été façonnée en un article extrudé.

L'invention va maintenant être décrite de façon dé-  
30 taillée.

La composition de résine de l'invention comprend une  
résine MBAS et une résine MS.

#### Résine MBAS

Le terme "résine MBAS" tel qu'on l'emploie ici dési-  
35 gne, comme précédemment décrit, un copolymère greffé de

butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle-acrylate d'alkyle obtenu par postpolymérisation de styrène, de méthacrylate de méthyle et d'un acrylate d'alkyle, et, comme monomère facultatif, d'un monomère réticulant, dans un latex de caoutchouc de polybutadiène ou de caoutchouc de copolymère de butadiène-styrène comprenant principalement du butadiène. On ne sait pas toujours avec certitude si tous les monomères sont ou non copolymérisés avec greffage en polymère caoutchouteux par la post-polymérisation. De plus il n'y a pas grand intérêt pratique à éclaircir ce point. Donc dans l'invention pour simplifier, un copolymère produit par post-polymérisation des monomères précités dans le latex de caoutchouc précité est appelé "copolymère greffé".

Le latex de caoutchouc qui constitue un polymère "tronc" du copolymère greffé pris dans ce sens, est un latex dont le caoutchouc est un polymère de butadiène ou un copolymère de butadiène-styrène comprenant principalement du butadiène. Le terme "polymère" tel qu'on l'emploie ici, ne désigne pas nécessairement un "homopolymère". De même le terme "copolymère" tel qu'on l'emploie ici n'est pas limité à un copolymère composé uniquement des monomères indiqués. Lorsqu'on considère ici un polymère (a) d'un monomère spécifique ou un copolymère (b) de monomères spécifiques, il est sous-entendu que ces termes comprennent les copolymères (a' et b') formés avec une petite quantité de monomères copolymérisables avec les monomères particuliers décrits respectivement pour le polymère (a) et les copolymères (b), à condition que les propriétés physico-chimiques des copolymères (a') et (b') en tant que matières polymères ne présentent essentiellement pas de différence par rapport à celles du polymère (a) ou (b).

Le latex de caoutchouc de polymère de butadiène ou de copolymère de butadiène-styrène, constitué principalement

de butadiène, peut être préparé selon un procédé connu de polymérisation en émulsion. Dans ce cas, des agents réticulants, par exemple du divinylbenzène, des diméthacrylates tels que le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le diméthacrylate de triméthylèneglycol, ainsi que des diacrylates tels que le diacrylate d'éthylèneglycol et le diacrylate de 1,3-butanediol peuvent être utilisés pour réticuler le copolymère caoutchouteux. Des agents de transfert de chaîne, par exemple le dodécylmercaptan et le laurylmercaptan peuvent également être utilisés pour ajuster la teneur en gel du polymère caoutchouteux obtenu. Le latex de polymère caoutchouteux ainsi obtenu a de préférence une teneur en matières sèches de 20 à 50 %, en particulier de 25 à 45 %. L'effet de modification de la résistance au choc qu'exerce le MBAS sur la résine MS est influencé par le diamètre des particules du latex de caoutchouc utilisé et il est nécessaire d'ajuster le diamètre des particules, exprimé par le diamètre moyen des particules, entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Ce diamètre des particules peut être ajusté grâce au choix de la nature de l'émulsifiant utilisé et de la quantité du catalyseur utilisé lorsque l'on effectue la polymérisation en émulsion. Sinon on peut préparer au préalable un latex de caoutchouc ayant un diamètre moyen des particules de 0,05 à 0,1  $\mu\text{m}$  et le mélanger avec un agent coagulant de façon à coaguler partiellement le latex et ajuster ainsi le diamètre moyen des particules entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Comme agent coagulant, on utilise des électrolytes classiques, par exemple des acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique ; des acides organiques tels que l'acide acétique, l'acide malique et l'acide maléique ; et des sels tels que le chlorure de sodium, le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium.

Le latex ainsi obtenu comprenant 40 à 80 parties du

polymère caoutchouteux ayant un diamètre moyen des particules de 0,1 à 0,5  $\mu$ m est mélangé avec 20 à 60 parties d'un mélange de monomères de styrène, de méthacrylate de méthyle et d'un acrylate d'alkyle et, au besoin 0,01 à 5 % d'un monomère réticulant copolymérisable avec ces monomères, de telle sorte que la quantité des monomères soit une quantité complémentaire telle que l'on obtienne 100 parties en combinaison avec la quantité de polymère caoutchouteux. Ensuite le mélange obtenu est soumis à une polymérisation avec greffage. Les proportions de styrène, de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle ajoutées au latex de polymère caoutchouteux sont importantes pour obtenir une compatibilité uniforme de la résine MBAS avec la résine MS et pour obtenir une composition de résine ayant d'excellentes propriétés de transparence et d'aspect et présentant une forte résistance au choc. Il est nécessaire que les proportions de styrène, de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle soient telles que le styrène constitue de 20 à 65 % de préférence de 25 à 55 %, le méthacrylate de méthyle de 20 à 70 % de préférence de 30 à 65 %, et l'acrylate d'alkyle de 1 à 35 % de préférence de 5 à 30 %. Une petite quantité de comonomères copolymérisables avec ces trois monomères peut de plus être ajoutée tant que les proportions précitées sont utilisées. Il ressort de la description précédente du composant caoutchouteux que ces composés de greffage selon l'invention doivent être ainsi compris.

Comme acrylate d'alkyle, on utilise des acrylates d'alkyles ayant 2 à 8 atomes de carbone dans le radical alkyle, par exemple l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'octyle et l'acrylate de 2-éthylhexyle. La proportion de l'acrylate d'alkyle à la quantité totale des monomères ajoutés est dans la gamme de 1 à 35 %, de préférence de 5 à 25 %. Si la quantité

d'acrylate d'alkyle est inférieure à 1 %, on n'observe pas l'avantage dû à son emploi, c'est-à-dire que la dispersion du MBAS dans le MS est médiocre, ce qui provoque l'apparition d'oeils-de-poisson. D'autre part si  
5 la quantité d'acrylate d'alkyle est supérieure à 35 %, la composition de résine thermoplastique obtenue présente une diminution de la résistance à la chaleur.

Les composants monomères qui sont postpolymérisés en polymère caoutchouteux peuvent être ajoutés en une  
10 seule fois. Les composants monomères peuvent également être ajoutés de façon fractionnée en plusieurs fois ou peuvent également être ajoutés en continu. Le mélange des monomères à postpolymériser peut contenir au besoin 0,01 à 5 parties, pour 100 parties de la quantité totale  
15 du caoutchouc et du mélange de monomères, d'un monomère réticulant copolymérisable avec les monomères. Le monomère réticulant est efficace pour améliorer la fluidité à l'état fondu de la composition de résine thermoplastique obtenue. Comme agent réticulant on utilise les mono-  
20 mères réticulants précités (ayant plusieurs insaturations éthyléniques, utilisés pour la réticulation du polymère caoutchouteux).

#### Résine MS

Le composant résineux que l'on mélange avec la résine MBAS obtenue comme décrit ci-dessus, est une résine  
25 MS, c'est-à-dire un copolymère de méthacrylate de méthyle-styrène. Il ressort de la description de la résine MBAS que le terme "copolymère de méthacrylate de méthyle-styrène" tel qu'on l'emploie ici peut comprendre, en  
30 plus d'un copolymère composé uniquement des monomères indiqués, c'est-à-dire le méthacrylate de méthyle et le styrène, des copolymères comprenant ces monomères et une petite quantité (inférieure à 10 %) de comonomères (par exemple de composés diènes) copolymérisables avec ces  
35 monomères. La résine MS peut être préparée selon un



procédé connu de polymérisation en émulsion, de polymérisation en suspension ou de polymérisation en masse.

Les proportions du méthacrylate de méthyle et du styrène sont telles que la concentration du méthacrylate de méthyle soit dans la gamme de 40 à 80 % de préférence de 45 à 75 %, et la proportion du styrène soit dans la gamme de 20 à 60 % de préférence de 25 à 55 %. Comme précédemment décrit les résines MS comprennent celles dans lesquelles 50 % ou moins du méthacrylate de méthyle sont remplacés par d'autres méthacrylates tels que le méthacrylate d'éthyle et le méthacrylate de butyle et/ou l'acrylonitrile, et/ou 50 % ou moins du styrène sont remplacés par d'autres monomères vinyliques aromatiques, tels que l'améthylstyrène, le vinylnaphtalène et l'isopropényl-naphtalène.

La préparation de la composition va maintenant être décrite.

La proportion de mélange de la résine MBAS est de 1 à 50 parties de préférence de 5 à 30 parties et celle de la résine MS de 50 à 99 parties, de préférence de 70 à 95 parties, pour que l'amélioration de la résistance au choc soit obtenue. Une composition comprenant la résine MBAS et la résine MS correspond à 100 parties.

La préparation de la composition selon l'invention peut être effectuée selon un procédé quelconque assurant la formation d'un mélange uniforme et intime de la résine MBAS et de la résine MS.

Un procédé préféré comprend un stade de mélange des résines et un stade de fusion du mélange. Le mélange des résines peut être effectué alors que les deux résines sont sous forme d'une émulsion. Il faut tenir compte du fait qu'un malaxage d'une masse fondue a généralement lieu lors de la fabrication d'un article façonné à partir de la composition par moulage par injection ou selon un procédé semblable et que si un mélange uniforme est assuré,

il va de soi que la composition de l'invention peut être préparée selon une simple opération de mélange ne comprenant pas de stade de fusion.

La composition de l'invention est essentiellement  
5 une composition de résine thermoplastique. Par conséquent la composition de l'invention peut contenir des matières auxiliaires, utilisées classiquement pour une telle composition, tant qu'elles sont compatibles avec la composition de l'invention. Parmi ces matières auxiliaires  
10 figurent les résines thermoplastiques, les antioxydants, les stabilisants thermiques, les matières colorantes, les charges et d'autres additifs.

Les exemples ci-après permettent une meilleure compréhension de la nature et de l'utilité de l'invention.  
15 Dans ces exemples les quantités exprimées en "parties" et en "%" sont en poids.

#### Exemple 1

Dans un autoclave muni d'un agitateur, on introduit 46 parties de butadiène, 19 parties de styrène, 150 parties d'eau, 0,5 partie d'oléate de potassium, comme émulsifiant, 0,13 partie d'hydroperoxyde de tert-butyle, comme amorceur, 0,03 partie de Rongalit, 0,002 partie de sulfate ferreux, 0,003 partie d'éthylènediaminetétraacétate de sodium et 0,1 partie de pyrophosphate de sodium.  
25 On polymérise le mélange obtenu à une température de 45°C pendant 17 heures. Le latex de caoutchouc obtenu a un diamètre moyen des particules de 0,08  $\mu\text{m}$ . On ajoute 0,059 partie de sulfosuccinate de sodium au latex pour le stabiliser. On ajoute au latex par des buses séparées une  
30 solution aqueuse à 0,2 % d'HC2 et une solution aqueuse à 2 % d'hydroxyde de sodium pour maintenir le pH du latex à une valeur de 8,0 à 9,0, afin que la coagulation partielle du latex fasse grossir les particules de latex. Le latex ainsi obtenu a un diamètre moyen des particules  
35 de 0,19  $\mu\text{m}$ . A ce latex de caoutchouc on ajoute le mélange

de monomères suivant avec des aides de polymérisation. On fait réagir le mélange obtenu à une température de 60°C pendant 6 heures. La conversion par polymérisation est de 99 %.

5

|    | Composition                  | Parties | %    |
|----|------------------------------|---------|------|
|    | Styrène                      | 12      | 34,3 |
|    | Méthacrylate de méthyle      | 16      | 45,7 |
| 10 | Acrylate d'éthyle            | 7       | 20,0 |
|    | Divinylbenzène               | 0,04    |      |
|    | Hydroperoxyde de tert-butyle | 0,08    |      |
|    | Rongalit                     | 0,08    |      |

15

On ajoute au latex obtenu 0,5 partie de tert-butylphénol et 0,5 partie de thiopropionate de dilauryle.

20

On soumet ensuite le latex à une coagulation par acidification, on lave à l'eau et on sèche pour obtenir une résine MBAS sous forme d'une poudre. On mélange 20 parties de la résine MBAS obtenue avec 80 parties de pastilles d'une résine MS (un copolymère de 60 % de méthacrylate de méthyle et 40 % de styrène, indice de réfraction  $n_D^{23} = 1,5372$ , viscosité à l'état fondu déterminée à 230°C =  $1,0 \times 10^3$  poises). On malaxe le mélange dans une

25

extrudeuse ayant un diamètre de 50 mm, à une température de 230°C pour obtenir des pastilles du mélange de résines. On façonne les pastilles en une feuille de 0,2 mm avec une filière en T avec la même extrudeuse et en une bande de 0,3 mm au moyen d'une machine de moulage par

30

injection. On détermine les propriétés physiques de cette feuille et de cette bande, les résultats figurent dans le tableau I. Les articles façonnés obtenus ont une excellente transparence, contiennent peu de matières non fondues (oeils-de-poisson) et ont un excellent brillant superficiel.

35

La résistance au choc Izod de la bande est de 0,5 kg.cm/cm (4,9 daN.cm/cm) qui est environ quadruple de celle de la résine MS seule, 1,2 kg.cm/cm (1,2 daN.cm/cm).

Tableau I

5

10

15

| Propriétés physiques de la feuille obtenue avec une filière en T |   | Propriétés physiques de l'article moulé par injection |  |
|--|---|---|--|
| Transparence *1<br>(Tp%)   | Etat des oeufs-de-poisson *2<br>(catégorie) | Résistance Izod *3<br>(daN.cm/cm)                     | Température de Ramollissement Vicat *4<br>(°C) |
| 94   | A   | 4,9   | 99   |

\*1 ASTM-D-1003, Tp : Transmission en lumière parallèle.

\*2 On observe la feuille obtenue avec la filière en T, on la note A, B, C, D ou E. Le symbole A indique l'absence presque complète d'oeufs-de-poisson et le symbole E indique la présence d'innombrables oeufs-de-poisson sur toute la surface. On classe ainsi le degré d'apparition des oeufs-de-poisson en 5 catégories.

\*3 ASTM-D-256, entaille en U (R = 1,0 mm)

\*4 ASTM-D-1525, charge 5 kg.

25

Exemples 2, 3, 4, 10, 11 et 12

On prépare des résines MBAS comme dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on modifie les proportions des monomères postpolymérisés avec le latex de caoutchouc comme indiqué dans le tableau 2.

30

On malaxe les résines MBAS obtenues avec la résine MS de la même façon que dans l'exemple 1. Les propriétés physiques des articles façonnés obtenus figurent dans le tableau 2. On constate qu'en remplaçant une partie du méthacrylate de méthyle par un monomère choisi parmi

35 l'acrylate d'éthyle (EA), l'acrylate de butyle (BA) et

l'acrylate de 2-éthylhexyle (2-EHA) on peut réduire à un degré extrême l'apparition des oeils-de-poisson sans nuire aux autres propriétés physiques des articles façonnés. Les articles façonnés présentent d'excellentes propriétés d'aspect.

#### Exemples 5, 6, 7, 8 et 9

On prépare des résines MBAS comme dans l'exemple 3, si ce n'est que l'on ajoute les monomères de greffage avec la composition monomère dans les deux stades suivants (voir tableau), chaque stade de polymérisation étant effectué à une température de 60°C pendant 6 heures. Les propriétés physiques des mélanges des résines MBAS avec la résine MS, que l'on obtient de la même façon que dans l'exemple 1, figurent dans le tableau II.

Tableau II

| Exem-<br>ple<br>N° | Composition de monomères<br>du 1er stade<br>(parties) |      |     |      | Composition de monomères<br>du 2e stade<br>(parties) |      |     |      |
|--------------------|---|------|-----|------|--|------|-----|------|
|                    | ST  | MMA  | EA  | DVB  | ST   | MMA  | EA  | DVB  |
| 5                  | 6,0   | 9,0  | 2,5 | 0,02 | 6,0  | 9,0  | 2,5 | 0,02 |
| 6                  | 12,0  | 8,0  | 0   | 0,02 | 0  | 10,0 | 5,0 | 0,02 |
| 7                  | 0   | 10,0 | 5,0 | 0,02 | 12,0   | 8,0  | 0   | 0,02 |
| 8                  | 12,0  | 0    | 0   | 0,01 | 0  | 18,0 | 5,0 | 0,03 |
| 9                  | 0   | 18,0 | 5,0 | 0,03 | 12,0   | 0    | 0   | 0,01 |

#### Exemple 13

On prépare une résine MBAS comme dans l'exemple 3 si ce n'est que l'on ajoute en continu le mélange des monomères au latex de caoutchouc en une période de 7 heures et que l'on fait réagir à une température de 60°C. Les propriétés physiques de l'article façonné obtenu de la même façon que dans l'exemple 1, figurent dans le tableau 2.

Exemples 14 et 15 et exemple comparatif 3

On prépare des résines MBAS comme dans l'exemple 3, si ce n'est que l'on modifie le diamètre moyen des particules du latex de caoutchouc pour qu'il soit de 0,25  $\mu\text{m}$  (exemple 14) ou de 0,5  $\mu\text{m}$  (exemple 15) par emploi de différentes conditions de coagulation et, dans l'exemple comparatif 3, on n'effectue pas de coagulation, le diamètre moyen des particules du latex de caoutchouc étant de 0,08  $\mu\text{m}$ . La résistance au choc de la composition de résine de l'exemple comparatif 3 est inférieure à celle des compositions de résine des exemples 14 et 15.

Exemples comparatifs 1 et 2

On prépare des résines MBAS comme dans l'exemple 1, si ce n'est que les monomères de greffage ne contiennent pas d'ester d'acide acrylique (exemple comparatif 1) ou contiennent une quantité excessive d'un ester d'acide acrylique (exemple comparatif 2). On constate que dans l'exemple comparatif 1 il se forme une quantité importante d'oeils-de-poisson et que dans l'exemple comparatif 2, la température de déformation thermique s'abaisse.

Tableau II. Composition des monomères de greffage pour la résine MBAS et propriétés physiques de l'article façonné.

|                | Composition des monomères de greffage (parties) |      |         |      |           |      | Propriétés physiques de la feuille obtenue avec une filière en T |                                    | Propriétés physiques de l'article moulé par injection |  |
|----------------|---|------|---------|------|-----------|------|--|------------------------------------|---|--|
|                | St  |      | MMA     |      | AE        |      | Transparence (Tp%)   | Etat des oeils-de-pois (catégorie) | Résistance Izod (daN.cm/cm)                           | Température de ramollissement Vicat (°C) |
|                | Parties   | %    | Parties | %    | Parties   | %    |  |                                    |   |  |
| Exemple N° 2   | 12,0  | 34,3 | 20,5    | 58,6 | 2,5 (EA)  | 7,1  | 0,04   | B                                  | 4,9   | 99                                       |
| 3              | "   | "    | 18,0    | 51,4 | 5,0 (EA)  | 14,3 | "  | A                                  | 4,9   | 99                                       |
| 4              | "   | "    | 13,0    | 37,1 | 10,0 (EA) | 28,6 | "  | A                                  | 5,2   | 97                                       |
| 5              | "   | "    | 18,0    | 51,4 | 5,0 (EA)  | 14,3 | "  | A                                  | 4,9   | 99                                       |
| 6              | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | "  | A                                  | 4,9   | 99                                       |
| 7              | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | "  | A                                  | 4,9   | 99                                       |
| 8              | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | "  | A                                  | 5,1   | 99                                       |
| 9              | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | "  | A                                  | 5,1   | 99                                       |
| 10             | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | 0  | A                                  | 6,4   | 97                                       |
| 11             | "   | "    | "       | "    | " (BA)    | "    | 0,04   | A                                  | 4,9   | 99                                       |
| 12             | "   | "    | "       | "    | " (2EHA)  | "    | "  | A                                  | 4,8   | 98                                       |
| 13             | "   | "    | "       | "    | " (EA)    | "    | "  | A                                  | 4,9   | 99                                       |
| 14             | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | "  | A                                  | 5,4   | 99                                       |
| 15             | "   | "    | "       | "    | " (")     | "    | "  | B                                  | 8,7   | 99                                       |
| Comp. Ex. N° 1 | "   | "    | 23,0    | 65,7 | 0         | 0    | 0,04   | E                                  | 5,1   | 100                                      |
| 2              | "   | "    | 8,0     | 22,8 | 15,0 (EA) | 42,9 | "  | A                                  | 5,7   | 89                                       |
| 3              | "   | "    | 18,0    | 51,4 | 5,0 (EA)  | 14,2 | "  | A                                  | 2,4   | 99                                       |

Nota :

ST : Styrène

MMA : Méthacrylate de méthyle

AE : Ester de l'acide acrylique

5 EA : Acrylate d'éthyle

BA : Acrylate de butyle

2-EHA : Acrylate de 2-éthylhexyle

Tp : Transmission en lumière parallèle.

Exemples 16, 17 et 18

10 On prépare des articles façonnés comme dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on modifie les proportions de mélange de la résine MBAS obtenue dans l'exemple 1 et de la résine MS. Les propriétés physiques des articles façonnés figurent dans le tableau 3.

15

Tableau III

| Exemple<br>N° | Rapport de<br>combinaison<br>(parties en<br>poids)<br>résine MS/<br>résine MBAS | Propriétés physiques<br>de la feuille formée<br>avec une filière en<br>T |   | Propriétés physiques<br>de l'article moulé<br>par injection |   |
|---------------|---|--|---|---|---|
|               |   | Trans-<br>parence<br>(Tp%)   | Etat des<br>oeils-de-<br>poisson<br>(catégorie) | Résistance<br>Izod<br>(daN.cm/cm)                           | Tempé-<br>rature de<br>ramollis-<br>sement<br>Izod (°C) |
| 20 16         | 95/5  | 93   | A   | 1,8   | 104   |
| 17            | 90/10   | 93   | A   | 2,5   | 103   |
| 25 18         | 70/30   | 92   | A   | 6,8   | 94  |



REVENDEICATIONS

1. Composition de résine thermoplastique résistant au choc, ayant d'excellentes propriétés de transparence et d'aspect, qui comprend (A) 1 à 50 parties en poids d'un copolymère greffé de butadiène-styrène-méthacrylate de méthyle-acrylate d'alkyle obtenu par postpolymérisation de styrène, de méthacrylate de méthyle et d'un acrylate d'alkyle en un latex comprenant 40 à 80 parties en poids d'un caoutchouc d'homopolymère de butadiène ou d'un caoutchouc de copolymère de butadiène-styrène comprenant principalement du butadiène et ayant un diamètre moyen des particules de 0,1 à 0,5  $\mu$ m, la quantité des monomères de postpolymérisation étant telle que l'on obtienne 100 parties en poids en relation complémentaire avec le caoutchouc contenu dans le latex, les proportions mutuelles de ces monomères étant de 20 à 65 % en poids de styrène, 20 à 70 % en poids de méthacrylate de méthyle et 1 à 35 % en poids d'acrylate d'alkyle, et (B) 50 à 99 parties en poids d'un copolymère de méthacrylate de méthyle-styrène composé de 40 à 80 % en poids de méthacrylate de méthyle et 20 à 60 % en poids de styrène, la quantité totale de la composition étant de 100 parties en poids.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle les monomères soumis à la postpolymérisation comprennent de plus 0,01 à 5 parties en poids, par rapport à 100 parties en poids de la quantité totale du caoutchouc et des monomères à postpolymériser d'un monomère réticulant copolymérisable avec ces monomères.

3. Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'acrylate d'alkyle dans la postpolymérisation a 2 à 8 atomes de carbone dans le radical alkyle.